

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 101 838**  
**A1**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83106535.4

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 08 G 63/68**  
**C 09 D 3/64**

(22) Anmeldetag: 05.07.83

(30) Priorität: 29.07.82 AT 2923/82  
14.04.83 AT 1326/83

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.03.84 Patentblatt 84/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI SE

(71) Anmelder: Vianova Kunsthartz Aktiengesellschaft  
A-8402 Werndorf(AT)

(72) Erfinder: Behmel, Lukas Klaus, Dr.  
Wenisbucherstrasse 66  
A-8044 Graz(AT)

(72) Erfinder: Zückert, Bertram, Dr.  
Krottendorferstrasse 90  
A-8052 Graz(AT)

(74) Vertreter: Pitter, Robert, Dr. et al,  
Leechgasse 21  
A-8010 Graz(AT)

(54) Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäuregruppen enthaltenden Polyesterharzen und deren Verwendung als Lackbindemittel.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäuregruppen enthaltenden Polyesterharzen, wobei eine praktisch vollständige Bindung der Phosphorsäuregruppen durch Veresterung in einer 40 bis 80 Gew.-% Feststoffgehalt aufweisenden Lösung in einem inerten Lösungsmittel erfolgt. Die Produkte dienen als Bindemittelkomponenten für Einbrennlacke für Spritzapplikation (P-Gehalt vorzugsweise 0,2 - 0,8 Mol/kg Harz, Grenzviskositätszahl 3,0 - 5,0 ml/g, DMF/20°C) oder für sterilisationsfeste, flexible Einbrennlacke, z. B. für Tubenlacke (P-Gehalt 0,3 - 1,5 Mol/kg Harz, Grenzviskositätszahl mindestens 6,0, vorzugsweise 8,0 - 25,0 ml/g, DMF/20°C).

EP 0 101 838 A1

1 Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäuregruppen ent-  
haltenden Polyesterharzen und deren Verwendung als Lack-  
bindemittel.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbau  
5 von Phosphorsäuregruppen in Polyesterharze, welche als Lack-  
bindemittel Verwendung finden.

Die Wirkung von Phosphorsäuregruppen in Lackbindemitteln ist  
aus vielen Literaturstellen grundsätzlich bekannt. So be-  
10 stehen einerseits ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen  
diesen Gruppen und dem Substrat, insbesondere Metallen,  
aber auch mit den Pigmenten und Füllstoffen, was zu wesent-  
lichen Verbesserungen der Lackierungen, besonders in bezug  
auf die Haftfestigkeit und die Beständigkeitseigenschaften  
15 führt. Andererseits sind die Phosphorsäuregruppen günstige  
Härtungskatalysatoren für säurekatalysierte Vernetzungs-  
mechanismen.

Diese Aspekte gewinnen im Zusammenhang mit den aktuellen  
20 Forderungen nach Lacken mit einem möglichst niedrigen Ge-  
halt an schädlichen Stoffen, wie chromhaltigen Rostschutz-  
pigmenten und geringerem Energieaufwand bei der Vernetzung,  
besondere Bedeutung.

25 Die beschriebenen Wirkungen sind zum Teil den sauren Phos-  
phorsäuregruppen direkt, zum Teil den entsprechenden Phos-  
phatanionen zuzuschreiben. In diesem Sinne werden in der  
vorliegenden Anmeldung unter "Phosphorsäuregruppen" sowohl  
die sauren Verbindungen als auch ihre Salze mit organischen  
30 oder anorganischen Basen verstanden. Nicht eingeschlossen  
sind jedoch die nichtionischen Derivate von Phosphorsäure-  
gruppen wie z. B. Ester.

Die Frage nach der korrosionshemmenden Wirkung oder der

- 1 Härtingscharakteristik von Lacken kann in der Praxis nicht isoliert von einer Reihe anderer lacktechnischer Eigenschaften, wie der Lagerstabilität und Applizierbarkeit der Lacke oder der Möglichkeit, einwandfrei glänzende pigmentierte Lackierungen zu erhalten, betrachtet werden. Ebenso müssen die erzielten Verbesserungen auch unter den wechselnden Bedingungen der Praxis eindeutig feststellbar sein, was wiederum bedingt, daß die Konzentration an Phosphorsäuregruppen, je nach Bindemitteltyp, bestimmte Mindestwerte überschreitet. Nach der AT-PS 356 782 sind z. B. zur Erzielung einer guten Wasserfestigkeit auf unbehandeltem Eisenblech bei typischen High-Solid-Bindemitteln Werte in der Größenordnung von etwa 0,3 Mol/kg erforderlich.
- 15 Die Zugabe von Phosphorsäuren oder ihrer niedermolekularen Derivate zu pigmentierten Lacken führt jedoch bereits bei Konzentrationen an Phosphorsäuregruppen deutlich unter 0,3 Mol/kg zu einer Reihe von gravierenden Störungen, wie z. B. Glanzverlust und Verschlechterung der Verformbarkeit der gehärteten Filme. Sie wird daher in der Praxis nur bei der Formulierung von "wash-primern" zur Herstellung matter, korrosionshemmender und haftungsverbessernder Überzüge mit geringer Schichtstärke angewandt.
- 25 Der Einbau von Phosphorsäuregruppen in Lackbindemittel oder -kombinationen wird in vielen Literaturstellen, z. B. in der DE-OS 22 04 844, der GB-PS 13 77 854 und den US-PSen 34 15 766 und 35 74 566, beschrieben. Die angewandten Verfahren entsprechen jedoch nicht den oben angeführten Zielsetzungen, besonders hinsichtlich der Möglichkeit, Bindemittel herzustellen, die auch bei hohem Gehalt an Phosphorsäuregruppen störungsfreie und bei entsprechender Pigmentierung hochglänzende Lackierungen ergeben.

1 In den US-PSen 41 78 319, 41 78 320, 41 78 323 und 41 78 324  
werden oligomere, saure Phosphorsäureester mit Epoxidgrup-  
pen enthaltenden Polymeren bei einem molaren Verhältnis  
Säuregruppen : Epoxidgruppen um 1 : 1 kombiniert. Durch die  
5 Reaktion zwischen den beiden Gruppen können zwar Störungen  
vermieden werden, der Gehalt an freien Phosphorsäuregrup-  
pen wird dabei jedoch entscheidend herabgesetzt. Solche  
Kombinationen stellen somit ebenfalls keine Lösung für die  
gestellte Aufgabe dar.

10 Nach der AT-PS 356 782 können die genannten Störungen da-  
durch vermieden werden, daß man die Phosphorsäure nach ei-  
nem speziellen Verfahren in das Bindemittel einbaut. Das  
Verfahren zielt im wesentlichen darauf ab, den Gehalt an  
15 freier Phosphorsäure oder an nicht chemisch gebundenen nie-  
dermolekularen Derivaten der Phosphorsäuren weitgehend  
herabzusetzen. Gemäß dieser Literaturstelle werden saure  
Phosphorsäurederivate mit Amino-Aldehyd-Kondensationspro-  
dukten reagiert und das erhaltene Kondensat mit Hydroxy-  
20 gruppen tragenden Komponenten gemischt oder partiell umge-  
setzt. Das Verfahren gestattet die Herstellung von Binde-  
mitteln für wärmehärtende Einkomponentenlacke, die störungs-  
freie, bei geeigneter Pigmentierung hochglänzende Lackierun-  
gen mit gutem Korrosionsschutz ergeben. Dabei eignet es sich  
25 in besonderer Weise für die Synthese von Bindemitteln für  
festkörperreiche Lacke.

Bei der Herstellung von Bindemitteln mit höherem Molekular-  
gewicht treten beim Verfahren gemäß der AT-PS 356 782 häu-  
30 fig Verträglichkeitsprobleme zwischen den Reaktionspartnern  
auf, insbesondere, wenn die Hydroxylkomponenten höhere  
Molekulargewichte aufweisen. Dadurch wird für eine Reihe  
von wichtigen Anwendungsgebieten, wie z. B. die Herstellung  
stanzbarer, extrem verformbarer und sterilisationsfester  
35 Lackierungen für das Lackieren von Tuben aus Aluminium, oder

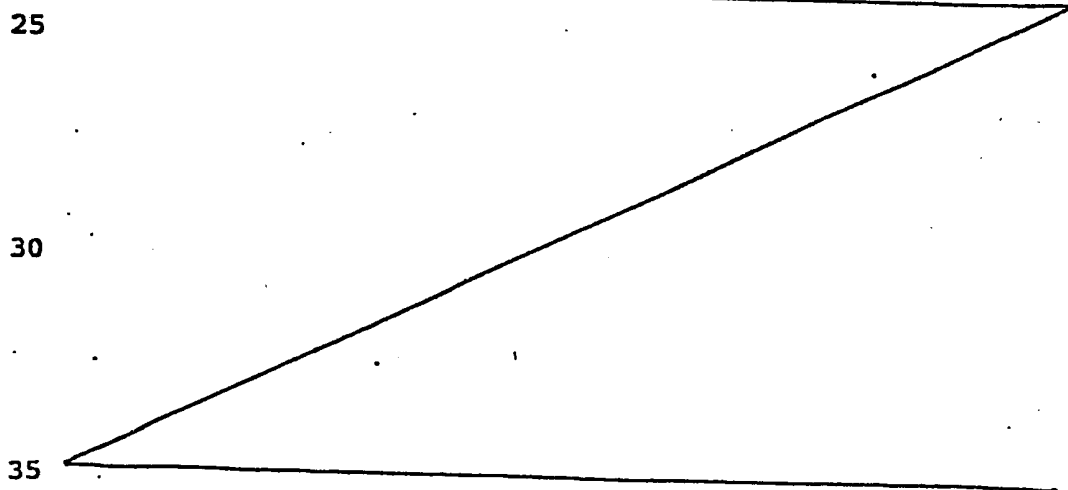
1 die Formulierung von Lacken, die bereits durch die Abgabe  
des Lösungsmittels trocknen die Möglichkeit zur Synthese  
von verbesserten Bindemitteln mit chemisch gebundenen Phos-  
phorsäuregruppen stark eingeschränkt.

5 Eine Möglichkeit zur Herstellung von höhermolekularen Poly-  
esterharzen wird in der DE-OS 17 45 791 gegeben, wobei die  
Veresterungsreaktion in verdünnter Lösung und gegebenenfalls  
unter Druck erfolgt, wobei es möglich ist, die Reaktion  
10 über den theoretischen Gelierungspunkt hinaus weiterzu-  
führen, ohne daß dabei unbrauchbare Produkte entstehen.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß es mit Hil-  
fe einer solchen Verfahrensweise, d. h. der Polyveresterung  
15 in verdünnter Lösung, gelingt, Phosphorsäuregruppen quanti-  
tativ in Polyesterharze einzubauen. Dadurch ist es möglich,  
auch Lackbindemittel mit höherem Gehalt an Phosphorsäure-  
gruppen herzustellen, welche sich zur Herstellung störungs-  
freier und bei entsprechender Pigmentierung hochglänzender  
20 Lackierungen mit hoher Korrosionsfestigkeit eignen, wobei  
die Lackierungen überdies ausgezeichnete mechanische Eigen-  
schaften aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft dementsprechend ein Ver-  
fahren zur Herstellung von Phosphorsäuregruppen enthalten-  
25 den, gegebenenfalls modifizierten Polyesterharzen unter  
praktisch vollständiger Bindung der eingesetzten Phosphor-  
säure(derivate), welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man  
bei einem Polyesteransatz, in welchem der Polysäureanteil  
30 mindestens 0,1, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Mol/kg des Fertig-  
produktes Phosphor in Form einer Polyphosphorsäure und/oder  
eines sauren Phosphorsäureesters ein- oder mehrwertiger  
Alkohole enthält, die Veresterungsreaktion in einer 40 bis  
80 Gew.-% Feststoffgehalt enthaltenden Lösung in einem oder  
35 mehreren in bezug auf die eingesetzten Rohstoffe inerten

- 1 Verdünnungsmittel bis zur praktisch vollständigen Bindung der Phosphorsäure und einer Grenzviskositätszahl von 3,0 bis 25,0 ml/g (DMF, 20°C) führt.
- 5 Es hat sich weiterhin gezeigt, daß innerhalb des anspruchsgemäß gegebenen Rahmens für bestimmte Anwendungszwecke Polyester mit bestimmten Phosphorsäureanteilen und bestimmten Grenzviskositätszahlbereichen bevorzugt eingesetzt werden können.
- 10 Die bevorzugten Bereiche sind für normale Spritzlacke: 0,2 bis 0,8 Mol Phosphor pro 1 kg Fertigprodukt und ein Grenzviskositätszahlbereich von 3,0 bis 5,0 ml/g (DMF, 20°C)
- 15 für sterilisationsfeste, flexible Spritz- oder Walzlacke (z. B. Tubenlacke): 0,3 bis 1,5 Mol Phosphor pro 1 kg Fertigprodukt und eine Grenzviskositätszahl von mindestens 6,0, vorzugsweise von 8,0 - 25,0 ml/g (DMF / 20°C).
- 20 Unter dem Begriff "Polyester" werden sowohl Polyester im engeren Sinne als auch modifizierte Produkte, wie Alkydharze oder Polyester, die anteilsweise Polymerisate von äthylenisch ungesättigten Verbindungen, Polyäther oder





- 1 Urethangruppierungen enthalten, verstanden. Die für diese  
Produkte einsetzbaren Rohstoffe sind dem Fachmann bekannt  
und werden in vielen Fachbüchern, beispielsweise in K. WIN-  
NACKER und L. KÜCHLER "Chemische Technologie" (C. Hanser  
5 Verlag, München 1972) oder in ULLMANN'S ENCYKLOPÄDIE DER  
TECHNISCHEN CHEMIE, 4. Auflage, Band 15, Verlag Chemie GmbH,  
Weinheim 1978 beschrieben.

- Zur Einführung der Phosphorsäuregruppen dienen bevorzugt  
10 Polyphosphorsäuren<sup>z. B.</sup> der allgemeinen Formel  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  mit  
3 oder mehr Phosphoratomen im Molekül und P-O-P-Bindungen.  
Diese Säuren liegen üblicherweise in technisch anfallenden  
Mischungen mit einem  $P_4O_{10}$ -Gehalt zwischen etwa 80 und 90 %  
vor. In den Handel kommen diese Phosphorsäuren bevorzugt in  
15 2 Varianten, nämlich mit ca. 76 % und ca. 84 %  $P_2O_5$ . Daneben  
können auch die handelsüblichen Gemische aus Mono- und Di-  
estern, wie sie durch Umsetzung von Phosphorsäure (84 %  
 $P_2O_5$ ) mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen erhalten werden, einge-  
setzt werden. Diese Estergemische enthalten üblicherweise  
20 Anteile freier Phosphorsäuren.

- Die Formulierung der Ansätze erfolgt nach den gleichen all-  
gemeinen Prinzipien, wie sie dem Fachmann aus der Herstel-  
lung phosphorsäurefreier Polyester bekannt und beispiels-  
25 weise bei H.G. ELIAS, "Makromoleküle" (HÜTHIG und WEPF,  
Basel-Heidelberg 1971) beschrieben sind. Bei der Formulie-  
rung von Ansätzen für das erfindungsgemäße Verfahren kann  
dabei zunächst von der Annahme ausgegangen werden, daß je-  
des Mol Phosphor in einer der eingesetzten Phosphorsäuren  
30 bezüglich der Funktionalität 1 Mol einer Dicarbonsäure  
ersetzt und daß dabei je Mol Phosphor jeweils 1 Mol an  
zusätzlichen Säuregruppen auftritt.

- Als inerte Verdünnungsmittel werden Produkte eingesetzt, die  
35 unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens

- 1 praktisch keine chemischen Reaktionen zeigen. Bevorzugt sind dabei Verdünnungsmittel, die mit Wasser nicht oder nur in geringem Ausmaß mischbar sind, wie beispielsweise Toluol, Xylol oder seine höheren Homologen, die die Abtrennung des  
5 bei der Herstellung der Polyester gebildeten Wassers durch Anwendung eines Kreislaufverfahrens erleichtern oder solche Verdünnungsmittel, deren Siedepunkte deutlich über den zur Herstellung der Polyesterharze benötigten Mindesttemperaturen von ca. 150 - 200°C liegen. Neben den genannten Aro-  
10 maten können die handelsüblichen aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel mit Siedebereichen, welche zwischen 130 und 220°C liegen, oder deren Mischungen eingesetzt werden. Andere inerte Verdünnungsmittel sind beispielsweise Ketone oder chlorierte Kohlenwasserstoffe.  
15 Die Verdünnungsmittel sollen mit dem jeweiligen Ansatz, zumindest bei der Reaktionstemperatur und gegen Ende der Umsetzung, homogene Mischungen ergeben; die vollständige oder auch nur teilweise Löslichkeit der Polyesterharze im Verdünnungsmittel bei Raumtemperatur ist jedoch nicht erforderlich.  
20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in den üblichen Universal-Kunstharzanlagen (s. z. B. K. Winnacker und L. Küchler "Chemische Technologie", C. Hanser Verlag, München 1972)  
25 durchgeführt werden. Dank des ausgeprägten katalytischen Effektes der Phosphorsäuregruppen werden dabei auch bei der Verwendung relativ niedrig siedender Verdünnungsmittel, wie z. B. Xylol, und daher vergleichsweise niederen Reaktions-  
temperaturen Reaktionszeiten erzielt, die in dem für die  
30 Herstellung von unmodifizierten Polyestern üblichen Rahmen liegen. Eine Verwendung spezieller Apparaturen, die eine Beschleunigung der Reaktion in Lösung auf das bei unverdünnten Ansätzen übliche Ausmaß durch Umsetzung bei erhöhten Temperaturen unter erhöhtem Druck ermöglichen, wie sie  
35 z. B. in der DE-OS 17 45 791 beschrieben werden, ist daher bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich.

- 1 Das verwendete Verdünnungsmittel kann sowohl am Beginn des  
Herstellungsprozesses als auch zu einem geeigneten späteren  
Zeitpunkt, beispielsweise nachdem die verwendeten Rohstoffe  
eine klare Schmelze gebildet haben, zugesetzt werden. Eine  
5 stufenweise Zugabe, bei der in den früheren Stufen des  
Herstellungsprozesses eine höhere Reaktionstemperatur ein-  
gehalten werden kann, ist ebenfalls möglich und erlaubt  
eine Herabsetzung der Reaktionszeiten.
- 10 Die Menge der beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten  
Verdünnungsmittel wird so bemessen, daß der Festkörpergehalt  
während der Reaktion zwischen 40 und 80 % liegt. Zur Er-  
zielung der durch das erfindungsgemäße Verfahren charak-  
teristischen Vorteile ist es, vor allem in der Schlußphase  
15 der Veresterung, notwendig, den Ansatz so weit zu verdünnen,  
daß der praktisch vollständige Einbau der Phosphorsäurever-  
bindung ohne Gelbildung erreicht wird. Der Ansatz muß selbst-  
verständlich bei allen in Frage kommenden Temperaturen eine  
entsprechend niedrige Viskosität aufweisen. Eine weitere  
20 Herabsetzung des Festkörpergehaltes ist notwendig, wenn eine  
enge Molekulargewichtsverteilung angestrebt wird.

Die Reaktion wird vorteilhaft anhand der Grenzviskositäts-  
zahl  $[\eta]$  bzw. der Säurezahl verfolgt. Bei der Grenzvisko-  
25 sitätszahl  $[\eta]$ , gemessen in Dimethylformamid, wird bevor-  
zugt ein Bereich zwischen 3 und 25 ml/g angestrebt. Die Säu-  
rezahl der Produkte kann zwischen 10 und 80 mg KOH/g liegen.

- Bei der Beurteilung des Umsatzes beim Einbau der sauren  
30 Phosphorsäureester in den Polyester kann auch von der Eigen-  
schaft niedermolekularer saurer Phosphorsäureester oder  
der freien Phosphorsäure ausgegangen werden, welche bereits  
in geringen Konzentrationen in mit Titandioxid pigmentierten  
Polyester-Aminoplast-Kombinationen Glanzstörungen hervor-

- 1 rufen. Durch Untersuchung verschiedener Muster mit unterschiedlichem Kondensationsgrad kann somit in praxisnaher Weise der Einbau der Phosphorsäureester beurteilt werden.
- 5 Nach Abschluß der Reaktion können dem Ansatz gegebenenfalls weitere Lösungsmittel zugegeben werden. Diese Lösungsmittel müssen selbstverständlich den oben angeführten Kriterien für die Verdünnungsmittel nicht entsprechen. Bei Zugabe von
- 10 Lösungsmitteln mit aktiven Wasserstoffatomen oder Estergruppen kann es dabei, auch bei Raumtemperatur, unter dem katalytischen Einfluß der freien Phosphorsäuregruppen, zu einer Spaltung der Polyesterkette und damit zu einem Rückgang des Molekulargewichtes kommen. Falls dieser Effekt nicht erwünscht ist, müssen die freien Phosphorsäuregruppen,
- 15 zumindest teilweise, vor der Zugabe des aktiven Lösungsmittels mit geeigneten Basen, wie Aminen, in die Salzform übergeführt werden. Diese Maßnahme kann auch, etwa bei Kombination mit Amino-Formaldehyd-Harzen, zur Verbesserung der Lagerstabilität nützlich sein. Die Art und die Menge des
- 20 Blockierungsmittels wird dabei in der dem Fachmann bekannten Weise im Hinblick auf die gewünschte Reaktivität und Lagerstabilität festgelegt. Dabei ist es besonders bemerkenswert, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Bindemittel in Kombination mit Aminoplasten,
- 25 selbst bei Zugabe von wenig flüchtigen Aminen, wie Diäthanolamin oder 2-Amino-2-äthyl-1,3-propandiol, nur geringfügig in ihrer Reaktivität herabgesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten

30 Bindemittellösungen werden, wie die üblichen Polyesterharze, gegebenenfalls mit weiteren Harzkomponenten, wie z. B. Aminoplasten, bzw. mit Pigmenten, Füllstoffen, Zusatzstoffen und Lösungsmitteln zu Lacken verarbeitet. Im Vergleich zu Lackierungen aus den analog aufgebauten phosphorsäuregruppen-

35 freien Produkten sind die Wasserfestigkeit und die korro-

1 sionsschützende Wirkung wesentlich verbessert. Bei der Kombination mit Aminoharzen können, auch bei Einsatz vollständig verätherter Typen, tiefe Härtungstemperaturen angewandt werden.

5 Bei Auswahl der entsprechenden Bereiche für den Phosphorgehalt bzw. der Grenzviskositätszahl der Polyester können einerseits Lacke formuliert werden, welche insbesondere für den Spritzauftrag geeignet sind. Solche Lacke zeigen  
10 bereits bei Einbrenntemperaturen von ca. 100°C die angegebenen vorteilhaften Filmeigenschaften. Dies gilt besonders für einen Gehalt von 0,2 bis 0,8 Mol Phosphor pro Kilogramm Polyester, wobei der Phosphor verfahrensgemäß in Form einer Polyphosphorsäure und/oder saurer Phosphor-  
15 säureester von ein- oder mehrwertigen Alkoholen zum Einsatz gelangt, und einen Grenzviskositätszahlbereich von 0,2 bis 0,8 ml/g (DMF, 20°C). Andererseits eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren in besonderer Weise zur Herstellung höhermolekularer Produkte, wie sie für extrem verform-  
20 bare Lackierungen benötigt werden. Entsprechend aufgebaute Produkte mit einem Gehalt zwischen 0,3 und 1,5 Mol Phosphor pro kg Polyester und einer Grenzviskositätszahl von mehr als 6 ml/g (DMF, 20°C) gestatten es, in Stanzlacken die gewünschten Eigenschaften, wie Tiefziehbarkeit und Sterili-  
25 sationsfestigkeit, schon bei Härtungstemperaturen ab 120 - 140°C bzw. sehr kurzen Härtungszeiten bei üblichen Temperaturen zu erreichen und Lacke für Tuben aus Aluminium mit hervorragender "Kältefestigkeit", d. h. guter Haftung und Verformbarkeit bei rascher Deformation bei tiefer Tem-  
30 peratur zu formulieren. Es ist dabei besonders vorteilhaft, daß das Molekulargewicht bei diesen erfindungsgemäß hergestellten Bindemitteln deutlich tiefer eingestellt werden kann als bei nicht mit Phosphorsäuregruppen modifizierten Produkten, wie sie beispielsweise in den Europäischen  
35 Patentanmeldungen 00 25 089 und 00 25 478, den DE-PSen

1 25 21 791 und 25 21 792 und den DE-Asen 18 08 776, 21 26  
 . 048 und 22 11 059 beschrieben werden, wodurch die Hand-  
 habung der Bindemittellösungen und die Herstellung der  
 Lacke stark erleichtert und der Feststoffgehalt bei der  
 5 Applikation deutlich angehoben wird.

Erfindungsgemäß hergestellte höhermolekulare Bindemittel  
 ergeben bei geeigneter Zusammensetzung nach Abgabe der  
 Lösungsmittel auch bei Raumtemperatur harte flexible Filme.  
 10 Bei Kombination mit Aminoharzen kann dabei noch zusätzlich  
 eine chemische Vernetzung erzielt werden. Im Gegensatz zu  
 den üblichen säurehärtenden Lacken kann jedoch hier das  
 Aminoharz in untergeordneten Anteilen eingesetzt werden,  
 wodurch ein Verspröden der Lackierung bei der Alterung ver-  
 15 mieden werden kann. Die so erhaltenen Überzüge besitzen  
 eine gute Wasserfestigkeit und gute korrosionshemmende Ei-  
 genschaften.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie  
 20 in ihrem Umfang zu beschränken. Alle Angaben in Teilen  
 oder Prozenten beziehen sich, sofern nicht anders ange-  
 geben, auf Gewichtseinheiten. Die Messung der Grenzvis-  
 kotitätszahl erfolgte in allen Fällen in Dimethylformamid  
 (DMF bei 20°C.)

25 Durchführung der in den Beispielen angegebenen Prüfungen  
Pendelhärte: KÖNIG, DIN 53 157

Glanzschleierwert: gemessen mit Gonioreflektometer

30 GR-COMP<sup>®</sup> (Vianova ,  $B = -\log \frac{I_S}{I_R}$

$I_S$  Intensität des Streulichtes bei 22,4°

$I_R$  Intensität des reflektierten Lichtes bei 20° am Glas-  
 standard (n = 1,567); Beleuchtungsblende = Meßblende =  
 0,6°

35

1 Meßwerte über 2,3 werden bei Weißlacken subjektiv als hochglänzend beurteilt.

Tiefung: nach ERICHSEN DIN 53 156

Schlagfestigkeit: nach GARDNER

5 Angabe in inch x pounds (1 inch x pound = 0,113 Joule)

Steinschlagtest A: Auf die unter 45° geneigte lackierte Fläche werden 1000 g Schraubenmuttern (Typ HM 6-2980.100.656) aus 5 m Höhe durch ein Rohr von 38 mm Durchmesser  
10 fallen gelassen. Nach Entfernung der gelockerten Lackteilchen wird der Gewichtsverlust bestimmt, wobei ein Verlust von weniger als 20 mg als sehr gut beurteilt wird.

Steinschlagtest B: Die lackierte Fläche wird zweimal mit  
15 je 500 g scharfkantigem Stahlschrott (4 - 5 mm) in einem Aufprallwinkel von 45° aus einer Entfernung von 20 cm beschossen (Preßluftdruck: 2 bar). Bestimmt wird der Gewichtsverlust, bezogen auf 100 cm<sup>2</sup> beschossener Fläche. Werte unter 25 mg Gewichtsverlust gelten als sehr gut.

20 Dornbiegetest: Konischer Dorn, kleinster Radius 6 mm.

Kältefestigkeit: Das lackierte Blech wird nach einstündigem Lagern bei -20°C schlagartig gestaucht und nach Erwärmen auf Raumtemperatur wieder gestreckt.

25 Benotung: 1 Lackierung unversehrt  
5 Lackierung weitgehend abgeplatzt

Tiefziehfähigkeit: mit der ERICHSEN Lackprüfmaschine Modell 225 werden Rundnäpfchen hergestellt.

30 Benotung: 1 keine Rißbildung  
5 starkes Abplatzen

Sterilisationsfestigkeit: Die Rundnäpfchen werden 1 Stunde bei 1,4 bar Überdruck (121°C) sterilisiert.

35 Benotung: 1 Lackierung unverändert  
2 starke Ablösung und/oder Glanzverlust

- 1 (I) POLYESTERHARZE zur Formulierung von Lacken für die  
 Spritzapplikation ( $[\eta]$  = 3 - 5 ml/g, P = 0,2 - 0,8).

Beispiele 1 - 4: In einer Universal-Kunstharz-Apparatur,  
 5 wie sie beispielsweise in K. WINNACKER, L. KÜCHLER "Chemische Technologie", C. HANSER VERLAG München, 1972 im Band 5, Seite 402 beschrieben wird, werden die in Tabelle 1 angeführten Polyole und Carbonsäuren auf 120 bis 140°C erhitzt und nach dem Aufschmelzen die Phosphorsäureverbindung  
 10 zugesetzt. 30 Minuten nachdem eine klare Schmelze entstanden ist wird der Ansatz mit dem angegebenen Verdünnungsmittel auf einen Festkörpergehalt von 60 % verdünnt. Anschließend wird die Reaktion im Azeotropverfahren bis zu den angegebenen Endwerten geführt. In der Tabelle 1 werden Ab-  
 15 kürzungen mit folgender Bedeutung verwendet.

PSA	Phthalsäureanhydrid
THPSA	Tetrahydrophthalsäureanhydrid
AS	Adipinsäure
20 NPG	Neopentylglykol
CON 50	Techn. Linolsäure (ca. 50 % konjugierte Fettsäure)
TMP	Trimethylolpropan
PP 84	Polyphosphorsäure (84 % $P_2O_5$ )
AKW 2	aromatischer Kohlenwasserstoff
25	(Siedebereich 162 - 176°C, Kauri-Butanolwert ca. 90)
DIBUK	Diisobutylketon

TABELLE 1

30		Grundansatz Tle	Phosphorsäure Mol/kg	Verdünnungsmittel (% Festkörpergehalt)	Enddaten $[\eta]$ / Säurezahl
	1.	73 THPSA 10 AS 75 NPG 11 TMP 4,5 PP 84	0,33	AKW 2 60 %	3,75/31,0
35					



## 1 Fortsetzung Tabelle 1

	Grundansatz Tle	Phosphorsäure Mol/kg	Verdünnungsmittel (% Festkörpergehalt)	Enddaten [ $\eta$ ]/Säurezahl
5	2. 73 THPSA 10 AS 75 NPG 11 TMP 4,5 RP 84	0,33	DIBUK 60 %	4,2/29,5
10	3. 75 THPSA 20 CON 50 67 NPG 21 TMP 9 PP 84	0,59	AKW 2 60 %	3,8/41,3
15	4. 71 PSA 30 AS 80 NPG 11 TMP 4,5 PP 84	0,30	AKW 2 60 %	4,7/26,9

Lacktechnische Prüfungen unter Verwendung der gemäß Beispiel 1 - 4  
hergestellten Bindemittel

20

(1) In bekannter Weise wird unter Verwendung einer Perlmühle ein Lack folgender Zusammensetzung hergestellt:

100 Tle Titandioxid (Rutil)  
 25 85 Tle Bindemittel gemäß Beispiel 1  
 (berechnet als Festharz)  
 15 Tle Hexamethoxymethylmelamin (HMMM)  
 0,5 Tle eines handelsüblichen Lackadditives  
 auf Siliconbasis.

30 Der Lack wird mit einem Gemisch aus Monoäthylenglycolmono-  
 äthylätheracetat / Butylacetat (1 : 1) —————  
 auf eine Viskosität gemäß DIN 53 211 / 20°C von 20 Sekunden  
 eingestellt (Einbrennrückstand ca. 67 % bei 25 Min/130°C)  
 und mit einer Luft-Spritzpistole auf entfettetes Stahlblech  
 35 mit einer Trockenfilmstärke von 35 bis 40  $\mu$ m appliziert.

- 1 In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse mit den jeweils 25 Minuten bei den angegebenen Temperaturen gehärteten Filmen angegeben. Die erhaltenen Filme waren in allen Fällen hochglänzend.

5

Tabelle 2

	Härtungs- temperatur	Pendelhärte (s)	Glanzscheier (B)	Tiefung (mm)	Schlagfestigkeit inch/pounds
10	110°C	166	2,98	7,1	80 / 70
	150°C	160	2,73	7,1	70 / 60
	170°C	163	2,41	6,6	60 / 30

- 15 In analoger Weise wurde das Bindemittel gemäß Beispiel 2 geprüft, wobei sich im Rahmen der Fehlergrenzen die gleichen Testwerte ergaben.

- 20 (2) Geprüft wurde eine Füllerformulierung folgender Zusammensetzung:

- 50 Tle Titandioxid (Rutil)  
 50 Tle Blanc fixe  
 1,5 Tle hochdisperse Kieselsäure  
 25 0,3 Tle Farbruß  
 85 Tle Bindemittel gemäß Beispiel 3  
 (berechnet als Festharz)  
 15 Tle HMMM  
 0,5 Tle eines handelsüblichen Lackadditives  
 30 auf Siliconbasis

- 35 Der Einbrennrückstand bei einer Viskosität (DIN 53211/  
 20°C) von 21 Sekunden betrug ca. 63 %. Der Lack wurde  
 durch Spritzen mit einer Trockenfilmstärke von 35 bis  
 40 µm appliziert. Die Ergebnisse bei verschiedenen

- 1 Einbrenntemperaturen (Einbrennzeit 25 Min.) sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

5

Härtungs- temperatur	Pendelhärte (s)	Tiefung (mm)	Schlagfestigkeit (Fläche) (inch/pounds)	Steinschlagtest A. (Gewichtsverlust)
90°C	68	8,6	50	7 mg
110°C	94	7,0	30	19 mg
150°C	91	5,8	20	15 mg

10

Für Pendelhärte, Tiefung und Schlagfestigkeit wurde als Substrat entfettetes Stahlblech verwendet. Die Prüfung auf Steinschlagfestigkeit wurde in einem Aufbau bestehend aus K-ETL-Grundierung, Füller aus erfindungsgemäßem Bindemittel und einem handelsüblichen Autodecklack auf Basis eines fremdvernetzenden Acrylatbindemittels durchgeführt.

- 20 (3) Aus dem Bindemittel gemäß Beispiel 4 wurden verschiedene Lacke formuliert, und zwar

Lack 1 : ein hochglänzender roter Decklack

Lack 2 : ein hochglänzender weißer Decklack

Lack 3 : ein Automobilfüller

25

Die Lackzusammensetzungen und Prüfergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefaßt.

Tabelle 4 (Lackzusammensetzungen)

30

Lack	1	2	3
Bindemittel (Festharz)	85	80	85
HMMM	15	--	15
Isobutanolveräthertes mittelreaktiven Mel- aminharz (Festharz)	--	20	--

35

0101838

- 197 -

## 1 Fortsetzung Tabelle 4

	Lack	1	2	3
	Titandioxid	--	100	50
5	BaSO <sub>4</sub> (gefällt)	--	--	50
	HD-Kieselsäure	--	--	1,5
	Farbruß	--	--	0,3
	Molybdatrot	42	--	--
	Chinacridonrot	4	--	--
10	Diäthanolamin	0,5	--	--
	Lackadditiv (Siliconbasis)	0,5	0,5	0,5
15	Verdünnung	EGLAC- BUAC 1:1		
	Einbrennrückstand (30/120°C) %	57	63	65
	Visk. (DIN 53 211) Sekunden	21	23	23
20	Trockenfilm µm	35 - 40	35 - 40	35 - 40

Tabelle 5

	Lack	1 (1)			2 (1)		3 (1)		
25	Einbrenntemp. °C (25 Min)	110	130	150	110	130	90	110	150
	Pendelhärte (sek.)	122	175	171	130	154	122	158	145
	Glanzschleier(8)	2,61	2,49	2,25	2,73	2,44	-	-	-
30	Tiefung (mm)	9,8	9,8	8,6	7,4	5,6	9,4	8,0	6,7
	Schlagfestigkeit (inch / pound)	80/80	80/30	70/30	80/70	80/50	60	50	30
	Steinschlagfestig- keit (mg Gewichtsverlust)						15 <sup>(2)</sup>	10 <sup>(2)</sup>	11 <sup>(2)</sup>
35	Dornbiegetest 6 mm						23 <sup>(3)</sup>	18 <sup>(3)</sup>	16 <sup>(3)</sup>
							keine Be- schädigung		

- 1 (1) Substrat: entfettetes Stahlblech  
(2) geprüft im Gesamtaufbau, wie vorne angegeben, gemäß Steinschlagtest A  
5 (3) geprüft im Gesamtaufbau mit K-ETL-Grundierung und Decklack nach Formulierung 2 aus Tabelle 4, gemäß Steinschlagtest B.

(II) POLYESTERHARZE zur Formulierung von sterilisations-  
10 festen und hochflexiblen Einbrennlacken ( $[\eta]$  = über  
6 ml/g; P = 0,3 - 1,5 Mol/kg)

Beispiel 5: In einer Apparatur, wie sie im Beispiel 1  
beschrieben ist, werden 62 Tle Isophthalsäure, 20 Tle  
15 Hexandiol-1,6, 18 Tle Trimethylolpropan und 12 Tle einer  
handelsüblichen Polyphosphorsäure ( $P_2O_5$ -Gehalt 84 %) auf  
200°C erhitzt, wobei eine Dampftemperatur von 110°C vor dem  
Kühler nicht überschritten werden soll. 30 Minuten nachdem  
eine klare Schmelze entstanden ist, wird der Ansatz mit einem  
20 aromatenreichen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel (Siedebe-  
reich 162-176°C, Kauri-Butanol-Wert ASTM D-1133 ca. 90) auf  
einen Festkörpergehalt von 60 % verdünnt.

Anschließend wird die Reaktion bei ca. 170°C im Azeotrop-  
25 verfahren bis zu einer Säurezahl von 58 mg KOH/g und einer  
Grenzviskositätszahl  $[\eta]$  von 12 ml/g weitergeführt. Nach  
Abkühlen auf 110°C werden 9 Tle Dimethyläthanolamin zu-  
gegeben und der Ansatz mit Monoäthylenglykolmonobutyl-  
äther auf einen Festkörpergehalt von 55 % verdünnt. Das  
30 Produkt enthält 0,92 Mol/kg Phosphorsäure.

1 Beispiele 6 - 14: Entsprechend der in Tab. 6 gemachten Angaben werden in gleicher Weise wie in Beispiel 5 phosphorsäuremodifizierte Polyester hergestellt. Folgende Abkürzungen werden in den Beispielen sowie in der Beschreibung 5 der Lackprüfung verwendet.

PSA	Phthalsäureanhydrid
THPSA	Tetrahydrophthalsäureanhydrid
IPS	Isophthalsäure
10 AS	Adipinsäure
NPG	Neopentylglykol
HXD	Hexandiol-1,6
TMP	Trimethylolpropan
HPN	Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester
15 PP 84	Polyphosphorsäure (84 % $P_2O_5$ )
AKW 1	aromatischer Kohlenwasserstoff (Siedebereich 186-205°C, Kauri-Butanolwert 92,5)
AKW 2	aromatischer Kohlenwasserstoff (Siedebereich 162 - 176°C, Kauri-Butanolwert
20	ca. 90)
DMEA	Dimethyläthanolamin
DOLA	Diäthanolamin
DEDEE	Diäthylenglykoldiäthyläther
DEDME	Diäthylenglykoldimethyläther
25 BUGL	Monoäthylenglykolmonobutyläther
BUDIGL	Diäthylenglykolmonobutyläther
BUAC	Butylacetat
EGL	Monoäthylenglykolmonoäthyläther
EGLAC	Monoäthylenglykolmonoäthylätheracetat

30

35

TABELLE 6

Grundansatz Tle	Phosphorsäure Mol/kg	Verdünnungsmittel (% Festkörpergehalt)	Enddaten [2]/Säurezahl	Base Tle	Lösungsmittel (% Festkörpergehalt)
76	PSA	AKW 1	11,2/52,3	10 DMEA	DEDEE (55 %)
6	30 NPG	0,92	→ 60 %		
28	HXD				
18	TMP				
12	PP 84				
7	89 THPSA	AKW 2	22,1/26,9	-	-
114	HPN	0,34	→ 80 %		
12	TMP		bei Säurezahl 40		
6	PP 84		→ 60 %		
8	45 IPS	AKW 2	16,4/34	5 DOLA	BUGL (60 %)
57	AS		→ 65 %		
64	NPG	0,43			
18	TMP				
6	PP 84				
9	40 IPS	AKW 2	15,5/35		
63	AS		→ 60 %		
67	NPG	0,43			
16	TMP				
6	PP 84				
10	91 IPS	XYLOL	21,4/64,4		BUAC
96	HPN	→ 80 %			65 %
24	TMP	0,69	bei Säurezahl 70		
12	PP 84		→ 70 %		

0101838

0101838

Fortsetzung Tabelle 6

Grundansatz		Phosphorsäure	Verdünnungsmittel		Enddaten	Base	Lösungs-
Tle		Mol/kg	(% Festkörpergehalt)		$[\eta]$ / Säurezahl	Tle	mittel (% Festkörpergehalt)
11	74	IPS	---	AKW 1	18, 2/34, 3	--	DEDME 55 %
	20	AS		→			
	30	NPG					
	49	HPN					
	18	TMP					
	6	PP 84					
12	Ansatz wie 11		---	AKW 1	19, 1/31, 1	10 DMEA	BUGL 55 %
				→			
13	Ansatz wie 11		---	AKW 2	18, 9/32, 7	DOLA	BUGL 55 %
				→			
14 <sup>+</sup>	77	IPS		AKW 1	22, 2/8, 0	--	BUGL 50 %
	20	AS		→			
	32	NPG					
	49	HPN					
	18	TMP					

+1) VERGLEICHSPBEISPIEL



1 Beispiel 15: Beispiel 15 betrifft die Herstellung eines Phosphorsäuregruppen enthaltenden acrylmodifizierten Alkydharzes. In einer Universalkunstharzanlage werden 100 Tle einer technischen isomerisierten Linolfettsäure mit einem Gehalt von ca. 50 % an konjugierter Linolsäure, 50 Tle einer technischen Linolsäure, 47 Tle Glyzerin und 30 Tle Trimethylolpropan auf 160°C erhitzt. Dann werden 95 Tle Phthalsäureanhydrid und eine Mischung aus 6 Tlen Polyphosphorsäure (84 %  $P_2O_5$ ) und 6 Tlen Äthanol zugegeben. Anschließend wird in 90 Minuten auf 180°C erhitzt, auf 70 % mit AKW 1 verdünnt und unter Azeotropkreislauf verestert. Die Veresterung wird nach Erreichen einer Säurezahl von 17,0 mg KOH/g und einer Grenzviskositätszahl (Chloroform, 20°C) von 10,1 ml/g abgebrochen.

15

107 Tle des 70%igen phosphorsäuremodifizierten Alkydharzes und 58 Tle AKW 1 werden auf 90°C erwärmt. Dann wird eine Mischung aus 19 Tlen Methylmethacrylat, 6 Tlen Styrol, 10 Tlen Shellsol AB und 2,4 Tlen Dibenzoylperoxid-Pulver, 50%ig, (mit Weichmacher phlegmatisiert) im Verlauf von 1 1/2 Stunden gleichmäßig zugetropft. 3 Stunden nach Ende der Zugabe wird noch 1 Teil Dibenzoylperoxid 50%ig zugegeben. Nach weiteren 4 Stunden ist die Reaktion beendet.

## 25 Lacktechnische Prüfungen

(1) Herstellung und Prüfung der Lacke

(11) Lacke a - e; Vergleichslacke Va., Vb und Vc (Tubenlacke)

Nach bekannten Methoden werden (beispielsweise unter Verwendung einer Dreiwalzenmühle) aus den in den Beispielen beschriebenen Harzen Lacke mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

120 Tle Titandioxid (Rutil)

90 Tle Harz gemäß Beispiel (berechnet als Festharz)

35 10 Tle Hexamethoxymethylmelamin (HMMM; 100%ig) oder eines

- 1 handelsüblichen, teilweise mit Butanol verätherten Melaminharzes, 60%ig in Butanol (BMH, berechnet als Festharz).
- 5 Dem Vergleichslack Va werden 0,5 Tle p-Toluolsulfonsäure, dem Vergleichslack Vb 3 Tle eines äquimolaren Gemisches aus Phosphorsäuremono- und -dibutylester zugesetzt. Beim Vergleichslack Vc erfolgt kein weiterer Zusatz.
- 10 Die Lacke werden mit einem Lösungsmittelgemisch (AKW 1 / BUGL 2 : 1) auf 1,5-2 Pa.s verdünnt und auf einer Tubenlackiermaschine auf Aluminiumtuben appliziert, 4 Minuten bei 90°C vorgetrocknet, bedruckt und 4 Minuten bei 150°C gehärtet (Trockenfilmstärke 10 - 15 µm).

15

Tabelle 7

	Lack	Harz ex Beispiel	Melamin- harz	Pendelhärte (s)	Glanz- schleier (B)	Kältefestig- keit
20	(a)	6	HMMM	183	2,48	1
	(b)	12	HMMM	165	2,33	1
	(c)	5	BMH	179	2,32	2
	(d)	6	BMH	137	2,35	1
25	(e)	11	BMH	135	2,37	1
	(Va)	14	HMMM	153	2,38	4
	(Vb)	14	HMMM	144	MATT	5
	(Vc)	14	BMH	128	2,34	5

- 30 Die Bedruckbarkeit ist, mit Ausnahme von (Vb), gut.

(1.2) Lacke (f) (Industrie-Einbrennlacke)

- Aus 100 Tlen Titandioxid (Rutil), 91 Tlen Polyester gemäß Beispiel 13 (berechnet als Festharz) und 9 Tlen HMMM wird
- 35 ein Lack hergestellt und mit einem 1:1-Gemisch auf EGLAC und BUAC auf eine Viskosität von 22 Sekunden (DIN 53211/20°C)

- 1 eingestellt. Der Lack wird auf gereinigtes Stahlblech gespritzt und jeweils 30 Minuten bei 120 bzw. 140 bzw. 160°C gehärtet.

5 Tabelle 8

Härtungs- temperatur	Pendelhärte (s)	Glanzscheier (B)	Tiefung (mm)	Schlagfestigkeit inch/pounds
120	175	2,48	7,5	80 / 80
140	185	2,42	6,5	80 / 80
160	178	2,38	6,0	60 / 20

(1.3) Lacke (g) und (h); Vergleichslacke (Vd) und (Ve)  
(Walzlacke)

- 15 Aus 100 Tlen Titantioxid (Rutil), 60 g Harz (berechnet als Festharz), 20 Tlen (Festharz) eines handelsüblichen Benzoguanamin-Formaldehydharzes (butanolveräthert, Lieferform: 70%ig in Butanol), 10 Tle eines Epoxidharzes (Epoxidäquivalent 180 - 192) und je 5 Tlen eines handelsüblichen Copolymerisats aus 86 % Vinylchlorid und 14 % Vinylacetat bzw. 83 % Vinylchlorid, 16 % Vinylacetat und 1 % Maleinsäure werden in üblicher Weise Lacke hergestellt. Der Vergleichslack (Ve) enthält zusätzlich 1 Tl p-Toluolsulfonsäure. Die Lacke werden mit einer 1:1-Mischung EGL/BUDIGL
- 20 auf eine Viskosität von 100 bis 120 Sekunden (DIN 53211/20°C) verdünnt und durch Walzen auf verzinnertes Eisenblech appliziert.
- Härtung: 15 Min/140°C
- Trockenfilmstärke: 13 - 17 µm
- 30 Es resultieren hochglänzende Filme mit Glanzscheierwerten (B) über 2,3. Weitere Eigenschaften sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

## 1 Tabelle 9

	Lack	Harz ex Beispiel	Pendelhärte (s)	Tiefzieh- barkeit	Sterilisations- festigkeit
5	(g)	5	196	1	1
	(h)	11	176	1	1
	(Vd)	14	123	1	5
	(Ve)	14	170	2	5

## 10 (1.4) Lack (i): Automobilfüller

Aus 50 Tlen Titandioxid (Rutil), 50 Tlen Bariumsulfat (gefällt), 0,2 Tlen Farbruß, 90 Tlen des in Beispiel 7 beschriebenen Polyesters (berechnet als Festharz), 10 Tlen HMMM, 2 Tlen DOLA und 0,6 Tlen eines Antiabsetzmittels auf Montmorillonit-Basis wird ein Lack hergestellt. Nach Verdünnen mit einer 1:1-Mischung EGLAC/BUAC auf eine Viskosität von 22 Sekunden (DIN 53 211/20°C) wird der Lack auf gereinigte Stahlbleche gespritzt und 30 Minuten bei 120 bis 140 und 160°C eingebrannt.

20

## Tabelle 10

	Härtungs- temperatur	Pendelhärte (s)	Tiefung (mm)	Schlagfestigkeit (Fläche) (inch-pounds)
25	120°C	105	7,0	60
	140°C	118	9,2	80
	160°C	107	8,0	30

30 Prüfung im Dreischichtaufbau: Der Lack wird auf ein mit einer KETL-Grundierung versehenes zinkphosphatiertes Stahlblech gespritzt und bei 140°C gehärtet. Anschließend wird ein handelsüblicher Autodecklack (Härtungstemperatur 135°C) appliziert. Zum Vergleich wird ein handelsüblicher Automobilfüller auf Basis Rizinenalkyd/Epoxidharz/Harnstoffharz  
35 (7:1:2) in gleicher Weise eingesetzt.

1 Tabelle 11

	Tiefung	Steinschlagtest
	mm	%
5 Lack (i)	5	5
Vergleich	2	40

(1.5) Lacke (j) und (k): Harnstoffharzlack

Farbpasten folgender Zusammensetzung (in Tlen)

	(j)	(k)
10 Titandioxid (Rutil)	30	60
Bariumsulfat (gefällt)	30	--
Farbruß	0,2	--
Bindemittel aus Beispiel 10		
15 (berechnet als Festharz)	70	70

wurden mit einer 1:1-Mischung aus EGLAC/BUAC auf einen Feststoffgehalt von ca. 50 % verdünnt. Vor der Applikation werden jeweils 30 Tle eines handelsüblichen Harnstoff-Formaldehydharzes zugemischt und die Viskosität mit BUAC auf 25 Sekunden (DIN 53 211/20°C) eingestellt. Die Härtung erfolgt bei Raumtemperatur.

Tabelle 12

25 Lack.	klebfrei nach	Pendelhärte nach	
	Stunden	1 Woche	3 Monaten
(j)	1	63	92
(k),	1	60	80

30

(1.6) Lack (l): Tubenlack ohne Aminoharz

Aus 120 Tlen  $\text{TiO}_2$  (Rutil), 100 Tlen Harz gemäß Beispiel 15 (berechnet als Festharz) und 0,05 Tlen Co (eingesetzt als Co-octoat) wird ein Lack hergestellt, welcher nach Verdünnen 35 mit AKW 1 auf ca. 2 Pa.s auf einer Tubenlackiermaschine auf

1 Aluminium appliziert wird. Das Bedrucken erfolgt nach  
6 Minuten Vortrocknung bei 80°C, die Härtung 6 Minuten bei  
160°C. Die Beschichtung zeigt eine Pendelhärte von 36  
5 Sekunden, einen Glanzschleierwert von 2,45 und eine Kälte-  
festigkeit von 1.

10

15

20

25

30

35

## 1 Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäuregruppen enthaltenden, gegebenenfalls modifizierten Polyesterharzen unter praktisch vollständiger Bindung der eingesetzten Phosphorsäure(derivate), dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Polyesteransatz, in welchem der Polysäureanteil mindestens 0,1, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Mol/kg des Fertigproduktes Phosphor in Form einer Polyphosphorsäure und/oder von sauren Phosphorsäureestern ein- oder mehrwertiger Alkohole enthält, die Veresterungsreaktion in einer 40 bis 80 Gew.-% Feststoffgehalt enthaltenden Lösung in einem oder mehreren in bezug auf die eingesetzten Rohstoffe inerten Verdünnungsmittel bis zur praktisch vollständigen Bindung der Phosphorsäure und einer Grenzviskositätszahl von 3,0 bis 25,0 ml/g (DMF, 20°C) führt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als reaktionsinerte Verdünnungsmittel aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel mit Siedebereichen zwischen 110 und 220°C einsetzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verdünnungsmittel stufenweise mit fortschreitender Reaktion zusetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die freien Phosphorsäuregruppen durch Salzbildung mit Aminen, vorzugsweise Alkanolaminen, blockiert.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Festlegung des Endpunktes der Reaktion die Ausbildung eines einwandfreien und glänzenden Lackfilms aus einem mit Titandioxid im P/B-Verhältnis

- 1        0,8 : 1 pigmentierten Lackes dient.
6. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 hergestell-
- 5        ten Polyesterharze als Bindemittelkomponenten in Ein-
- brennlacken.
7. Verwendung von gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 hergestell-
- ten Polyesterharzen, welche einen Gehalt von 0,2 bis
- 10       0,8 Mol Phosphor pro Kilogramm des Fertigproduktes und
- eine Grenzviskositätszahl zwischen 3,0 und 5,0 ml/g
- (DMF, 20°C) aufweisen, als Bindemittelkomponente für
- Einbrennlacke für Spritzapplikation.
8. Verwendung von gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 herge-
- 15       stellten Polyesterharzen, welche einen Gehalt von 0,3
- bis 1,5 Mol Phosphor pro Kilogramm des Fertigproduktes
- und eine Grenzviskositätszahl von mindestens 6,0, vor-
- zugsweise zwischen 8,0 und 25,0 ml/g (DMF, 20°C) auf-
- weisen, als sterilisationsfeste, flexible Einbrennlacke,
- 20       insbesondere als Tubenlacke und dergleichen.

25

30

35





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0101838

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 6535

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D, A	US-A-3 415 766 (WOODROW W. JEDLICKA) * Ansprüche 1-9 *	1	C 08 G 63/68 C 09 D 3/64
D, A	US-A-3 574 566 (CHARLES E. DWORS) * Ansprüche 1-25 *	1	
D, A	DE-A-2 204 844 (KRÜGER A.) * Ansprüche 1-8 *	1	
A	AT-A- 326 922 (KOVACS LAJOS) * Ansprüche 1-5 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 08 G C 09 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-11-1983	Prüfer DECOCKER L.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**